

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-261289

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/84		A 8017-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 2	B 9042-4D		
B 0 1 J 23/26		A 8017-4G		
23/34		A 8017-4G		
23/64	1 0 4	A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-38209

(22)出願日 平成4年(1992)2月25日

(31)優先権主張番号 特願平4-7894

(32)優先日 平4(1992)1月20日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区麻布台2丁目3番22号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(71)出願人 000174541

堺化学工業株式会社
大阪府堺市戎之町西1丁目1番23号

(74)上記3名の代理人 弁理士 牧野 逸郎

(71)出願人 000001144

工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
最終頁に続く

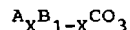
(54)【発明の名称】 窒素酸化物接触還元用触媒

(57)【要約】

【目的】工場、自動車等から排出される排ガスに含まれる有害な窒素酸化物を酸素の存在下において効率よく接触還元することができる触媒を提供するにある。

【構成】一般式(1)

【化1】



(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq x \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Sn、La、Nd、Ce、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba及びBiよりなる群から選ばれる少なく

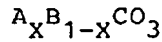
とも1種の元素を担持した固体酸担体に担持されてなり、炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)

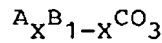
【化1】



(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Sn、La、Nd、Ce、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba及びBiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を担持した固体酸担体に担持されてなることを特徴とする炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項2】一般式(I)

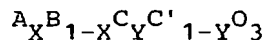
【化2】



(式中、AはLa、Y及びCeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Sn、La、Ce、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba及びBiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を担持した固体酸担体に担持されてなることを特徴とする炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項3】一般式(II)

【化3】



(式中、AはLa又はCeを示し、BはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn又はAgを示し、CはMn又はCoを示し、C'はFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtを示し、 $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がTi、Cr、Mn、Fe、

2

Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Sn、La、Ce、Pb及びBiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を担持した固体酸担体に担持されてなることを特徴とする炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒素酸化物接触還元用触媒に関し、詳しくは、工場、自動車等から排出される排ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物を還元除去する際に用いて好適な炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、排ガス中に含まれる窒素酸化物は、窒素酸化物を酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、アンモニア、水素、一酸化炭素、炭化水素等の還元剤を用いて、窒素に変換する方法等によつて除去されている。しかしながら、前者の方法によれば、生成するアルカリ廃液を処理して、公害の発生を防止する方策が必要である。他方、後者の方法によれば、還元剤としてアンモニアを用いるときは、これが排ガス中のイオウ酸化物と反応して塩類を生成し、その結果、触媒の還元活性が低下する問題がある。また、水素、一酸化炭素、炭化水素等を還元剤として用いる場合でも、これらが低濃度に存在する窒素酸化物よりも高濃度に存在する酸素と反応するため、窒素酸化物を低減するためには多量の還元剤を必要とするという問題がある。

【0003】このため、最近では、還元剤の不存在下に窒素酸化物を触媒にて直接分解する方法も提案されているが、しかし、従来知られているそのような触媒は、窒素酸化物分解活性が低いために実用に供し得ないという問題がある。また、炭化水素や含酸素化合物を還元剤として用いる新たな窒素酸化物接触還元用触媒として、H型ゼオライトやCuイオン交換ZSM-5等が提案されている。特に、H型ZSM-5(SiO_2/Al_2O_3 モル比=30~40)が最適であるとされている。しかしながら、このようなH型ZSM-5でも、未だ十分な還元活性を有するものとはいえず、より高い還元活性を有する窒素酸化物接触還元用触媒が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような事情に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは、炭化水素や含酸素化合物を還元剤として用いる場合に、酸素の共存下においても、窒素酸化物が炭化水素や含酸素化合物と選択的に反応するため、多量の還元剤を用いることなく、排ガス中の窒素酸化物を効率よく還元することができる窒素酸化物接触還元用触媒を提供するにある。

【0005】

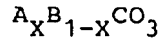
50

3

【課題を解決するための手段】本発明による第一の炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、一般式(I)

【0006】

【化4】

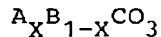


【0007】(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Sn、La、Nd、Ce、Pb及びBiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を担持した固体酸担体に担持されてなることを特徴とする。

【0008】また、本発明による第二の炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、一般式(I)

【0009】

【化5】

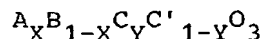


【0010】(式中、AはLa、Y及びCeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Sn、La、Ce、Pb及びBiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を担持した固体酸担体に担持されてなることを特徴とする。

【0011】更に、本発明による第三の炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、一般式(II)

【0012】

【化6】



4

【0013】(式中、AはLa又はCeを示し、BはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn又はAgを示し、CはMn又はCoを示し、C'はFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtを示し、 $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Sn、La、Ce、Pb及びBiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を担持した固体酸担体に担持されてなることを特徴とする。

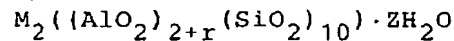
【0014】本発明における固体酸担体とは、触媒が使用される温度領域において固体酸性を示す担体をいう。固体酸性の確認は、アンモニアを用いた昇温脱離法、アンモニア又はピリジンを用いる in situ FTIR (フーリエ変換赤外線吸収スペクトル) 法によりなされる。固体酸担体としては、次に示すゼオライト系固体酸担体や酸化物系固体酸担体等がある。

【0015】ゼオライト系固体酸担体は、Na-モルデナイト、Na-ZSM-5、Na-USY (USY: ウルトラスティブル又は超安定Y型ゼオライト)、ゼオライト中のアルミニウムの一部又は全部が他の金属元素、例えば、特に、鉄、ガリウム、亜鉛、ランタン、銅、モリブデン、クロム、ゲルマニウム、チタン、ホウ素等にて置換されたメタロシリケート等、耐熱性にすぐれるゼオライトを硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の水溶液又は硫酸等の酸で処理して、ゼオライト中のアルカリ金属の一部又は全部をアンモニウムイオン又は水素イオンにてイオン交換することによつて得ることができる。アンモニウムイオンでイオン交換する方法による場合は、最後に焼成処理を必要とする。

【0016】ゼオライト系固体酸担体の一例として、例えば、次式

【0017】

【化7】

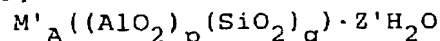


【0018】で表わされるモルデナイト型ゼオライトを酸処理して得られる酸型モルデナイトであつて、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比が13~20であり、且つ、 SiO_2 / M_2O モル比が25~200である酸型モルデナイトを挙げることができる。但し、上式中、Mはアルカリ金属イオンを示し、rはゼオライトの合成条件により変動する値である。

【0019】また、ゼオライト系固体酸担体の他の一例として、例えば、次式

【0020】

【化8】



【0021】で表わされるゼオライト中のイオンMの一部又は全部をチタンイオン(Ti^{++})、ジルコニウムイオン(Zr^{++})又はスズイオン(Sn^{++})にて交換して得られるゼオライトを挙げることができる。但し、上式中、 M' はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は水素イオンを示し、 $nA=p$ (n はイオンMの価数である。)、 $q/p \geq 5$ である。

【0022】酸化物系固体酸担体としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 TiO_2/SO_4^{--} 、 ZrO_2 、 ZrO_2/SO_4^{--} 等の単一金属酸化物や、 SiO_2/Al_2O_3 、 TiO_2/Al_2O_3 、 TiO_2/ZrO_2 等の複合酸化物等が挙げられる。これらの中では、耐熱性の点から、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2/Al_2O_3 が好ましい。

【0023】固体酸担体の他の例としては、ゼオライト類似の多孔構造又は層状構造を有する一種の結晶性リン酸アルミニウム(ALPO)や、その近縁物質である結晶性ケイ酸リン酸アルミニウム(SAPO)、ALPOのリン又はリン-アルミニウムの一部をチタン、鉄、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト等の金属で置換した結晶性リン酸金属アルミニウム(MAPO)等を挙げることができる。

【0024】ALPO型のリン酸塩は、上記のリン酸源及び金属源と、シリカ、シリカゾル、ケイ酸ナトリウム等のなかから選ばれた所望の組合せに、アミン、第四級アンモニウム等の所謂テンプレートと混合した原料から、ゼオライトを合成する場合と類似した条件下で、水熱合成法によつて調製することができる。ゼオライトを合成する場合との主な相違点は、一般に、より高温(概ね150℃以上)でpH酸性領域で合成されることである。

【0025】ALPOタイプのリン酸塩の組成は、一般に $Al_2O_3 \cdot (0.8 \sim 1.2) \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$ で表わされる。また、SAPO又はMAPOの場合においては、置換するシリカ及び金属の最大量は、アルミニウム及びリンの総量の約1/10程度であるが、本発明においては、必ずしもこの組成範囲に入っていないもの、即ち、非晶質を含んでいるものを使用してもよい。

【0026】水熱合成法により得られるALPO型のリン酸塩を担体として使用する場合は、一般に、水洗、乾燥した後、空气中で焼成して、残存しているテンプレートを焼却除去したものが使用される。本発明において、固体酸担体に、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Sn、La、Nd、Ce、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba及びBiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を担持させるには、イオン交換法、沈殿法、混合法等、従来より知られている担持方法によることができる。これらのなかでも、特に、イオン交換法が好ましい。例えば、前記式化5又は化6で

表わされるゼオライト中のイオンMや M' の一部又は全部を上記元素にて、従来より知られている方法によつて、置換すればよい。

【0027】本発明による触媒は、例えば、次に示す(1)又は(2)の方法によつて調製することができる。

(1) Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、La、Nd、Ce、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba及び/又はBiの硝酸塩等の水溶性塩の水溶液中に、例えば、前記式化5又は化6のゼオライトを投入し、それぞれの M_i や M_o を上記金属のイオンにて、又は金属イオンと水素イオンにてイオン交換する。単一のイオン交換操作によつて所定のイオン交換率を得ることができないときは、上記のような操作を繰り返して行なえばよい。次いで、濾過、水洗、リバルブを繰り返した後、乾燥し、必要に応じて、焼成する。

【0028】次いで、このような担体を分散させたスラリー中にLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Y、Na、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn、Ag、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtの硝酸塩等の水溶性塩やこれらのアルコキシドのアルコール溶液と、アンモニア水等の中和剤又は沈殿剤を同時に投入し、沈殿を生成させ、前述した担体上にペロブスカイト化合物の前駆体を担持させる。この後、濾過、水洗、リバルブを繰り返した後、乾燥し、焼成する。

(2) 上記(1)の方法によつて得られた固体酸担体と別途調製したペロブスカイト化合物とを遊星ミル等によつて十分に湿式粉碎混合した後、乾燥し、必要に応じて焼成する。

【0029】以上の方法において、ペロブスカイト化合物の生成温度は低い方が好ましい。生成温度が低い程、大きな比表面積を有するペロブスカイト化合物を得ることができる。固体酸担体とペロブスカイト化合物を構成する元素との反応によつて、固体酸担体の固体酸性が変質したり、ペロブスカイト化合物の生成量の低下によつて、触媒の活性が低下したりすることを回避することができるからである。

【0030】従つて、 Al_2O_3 、 TiO_2 等のようにペロブスカイト化合物を構成する元素との反応性が高い固体酸担体を用いる場合に於ては、固体酸担体を構成する元素とペロブスカイト化合物を構成する元素との均質性を高める(1)の方法は好ましくない。しかし、その他の場合には、一般的には、(1)の方法によるのが好ましいが、(2)の方法によつても、かなり高い活性を示す触媒を得ることができる。

【0031】ペロブスカイト化合物の好適な担持量は、このペロブスカイト化合物と固体酸担体との総重量に対

して、0.1～60重量%であり、好ましくは5～50重量%の範囲である。ペロブスカイト化合物の担持量が60重量%を越えても、そのような増量に応じた添加効果が得られないばかりでなく、酸素が共存する反応系においては、酸素による炭化水素や含酸素化合物の消耗が多くなる。一方、担持量が0.1重量%よりも少ないときは、触媒の還元活性を十分に向上させることができない。

【0032】本発明による触媒は、従来、知られている成形方法によつて、ハニカム状、球状等の種々の形状に成形することができる。この成形の際に、成形助剤、成形体補強体、無機繊維、有機バインダー等を適宜配合してもよい。また、予め成形された基材上にウオツシユコート法等によつて被覆担持させることもできる。更に、従来、知られているその他の触媒の調製法によることもできる。

【0033】本発明の実施において、還元剤として使用する炭化水素の具体例としては、気体状のものとして、メタン、エタン、ブチレン等の炭化水素ガスが、液体状のものとして、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の単一成分系の炭化水素や、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱油系炭化水素等が挙げられる。特に好適な炭化水素としては、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン等の低級アルキン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等の低級アルケン、ブタジエン、イソブレン等の低級ジエン、プロパン、ブタン等の低級アルカン等が挙げられる。

【0034】炭化水素の好適な添加量は、その種類によつて異なるが、窒素酸化物に対するモル比にて0.1～2程度である。0.1未満であるときは、十分な還元活性を得ることができず、他方、モル比が2を越えるときは、未反応の炭化水素の排出量が多くなるために、これを回収するための後処理が必要となる。また、本発明の実施において還元剤として使用する含酸素化合物とは、酸素元素を分子内に有する有機化合物のことである。その具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、オクチルアルコール等のアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、油脂類等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。好適な含酸素化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコールが挙げられる。

【0035】上記炭化水素及び含酸素化合物は、それぞれ一種を単独で用いてもよく、必要に応じて二種以上併用してもよい。また、炭化水素と含酸素化合物とを一種又は二種以上併用するようにしてもよい。尚、排ガス中に存在する燃料等の未燃焼物乃至不完全燃焼生成物、即ち、炭化水素類やバテイクユレート類等も還元剤として

有効であり、これらも本発明における炭化水素に含まれる。このことから、見方を変えれば、本発明による触媒は、排ガス中の炭化水素類やバテイクユレート類等の減少或いは除去触媒としても有用であるといえることができる。

【0036】上記還元剤が窒素酸化物に対して選択的還元反応を示す温度は、含酸素化合物<アルキン<アルケン<芳香族系炭化水素<アルカンの順に高くなる。また、同系の炭化水素においては、炭素数が大きくなるに従つて、その温度は低くなる。本発明による触媒が窒素酸化物に対して還元活性を示す最適な温度は、使用する還元剤や触媒種により異なるが、通常、100～800℃である。この温度領域においては、空間速度(SV)500～10000程度で排ガスを流通させることが好ましい。本発明において特に好適な温度領域は200～600℃である。

【0037】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

(1) 触媒の調製

実施例1

硝酸ガリウム8水和物($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)11.47gを1リットルの蒸留水に溶解させた水溶液を攪拌しながら、これに日本化学社製H型モルデナイト(H-M-23)100gを投入し、4時間イオン交換処理を行なつた。その後、濾過、水洗、リバルブを行なつて、濾液の導電率がリバルブ用水と同じになるまで繰り返した後、得られた濾過ケーキを120℃で18時間乾燥して、Ga交換モルデナイトを得た。

【0038】一方、硝酸ランタン6水和物($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)101.05g、酢酸マンガン4水和物($\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ac}=\text{CH}_3\text{COO}$ 、以下、同じ。])28.60g、硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)74.08g及び硝酸コバルト6水和物($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)135.83gを水500mlに溶解させ、水溶液を得た。

【0039】この水溶液に、十分に攪拌しながら、121g/l濃度の水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続けて、熟成を行なつた。その後、濾過、水洗、リバルブを、濾液の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した。得られた濾過ケーキを120℃で18時間乾燥し、次いで、700℃で3時間焼成した。

【0040】得られた焼成物のX線回折から、ペロブスカイト結晶相が生成していることが確認された。また、この焼成物のBET法による比表面積(以下の比表面積の測定も同法による。)は23.7 m^2/g であつた(La 、 Sr 、 Co 、 Mn 、 O)。このようにして得たGa交換モルデナイト60gとペロブスカイト化合

物40gとの混合物に水100gを加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に水で粘度調整して、ウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmビツチのコージュライト社製のハニカム（以下、このハニカムを単にハニカムと称する。）に塗布して、触媒を担持させ、試作サンプル（A-1）を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.103gであつた。

実施例2

硝酸銀（ AgNO_3 ）3.15gを蒸留水1リットルに投入して水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、これに日本化学社製H型モルデナイト（HM-23）100gを投入し、4時間イオン交換処理を行なつた。この際、モノエチルアミン水溶液（100g/l）を加えて、pH6.5を維持した。その後、濾過、水洗、リバルブを行なつて、濾液の導電率がリバルブ用水と同じになるまで繰り返した後、得られた濾過ケーキを120℃で18時間乾燥した。

【0041】一方、硝酸ランタン6水和物89.5gと酢酸マンガン4水和物50.66gを秤量し、次いで、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物（ LaMnO_3 ）を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は29.1 m^2/g であつた。このようにして得たAg交換モルデナイト60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル（A-2）を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.117gであつた。

実施例3

硝酸ニッケル6水和物（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）19.8gを蒸留水1リットルに投入して水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、これに東ソー社製ゼオライトUS-Y（330HUA）100gを投入し、4時間イオン交換処理を行なつた。この後、実施例1と同様にして、Ni交換ゼオライトUS-Yを得た。

【0042】一方、硝酸ランタン6水和物71.60g、硝酸鉛（ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ）13.69g及び酢酸マンガン4水和物50.66gを混合し、次いで、800℃で3時間焼成した以外は、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物（ $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ ）を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は23.7 m^2/g であつた。このようにして得たNi交換ゼオライトUS-Y60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル（A-3）を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.128gであつた。

実施例4

酢酸銅1水和物（ $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）6.28gを蒸留水1リットルに投入して水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、これに東ソー社製ゼオライトUS-Y（330HUA）100gを投入し、4時間イオン

交換処理を行なつた。この後、実施例1と同様にして、Cu交換ゼオライトUS-Yを得た。

【0043】一方、硝酸ランタン6水和物88.07g及び硝酸コバルト6水和物（ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）59.19gを混合し、次いで、800℃で3時間焼成した以外は、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物（ LaCoO_3 ）を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は17.4 m^2/g であつた。このようにして得たCu交換ゼオライトUS-Y60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル（A-4）を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.122gであつた。

実施例5

酢酸マンガン4水和物（ $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）22.31gを蒸留水1リットルに投入して水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、これに比表面積95 m^2/g のチタニア（比表面積95 m^2/g ）を投入し、100g/l濃度のモノエチルアミン水溶液にてpHを5.0に維持しつつ、4時間イオン交換処理を行なつた。この後、実施例1と同様にして、Mn交換チタニアを得た。

【0044】一方、硝酸セリウム6水和物（ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）70.65g、硝酸バリウム（ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ）10.63g及び硝酸コバルト6水和物59.19gを混合し、次いで、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物（ $\text{Ce}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ ）を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は23.0 m^2/g であつた。

【0045】このようにして得たMn交換チタニア60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル（A-5）を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.097gであつた。

実施例6

酢酸コバルト4水和物（ $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）21.13gを蒸留水1リットルに投入して水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、これに日揮化学製の比表面積250 m^2/g のシリカ・アルミナを投入し、100g/l濃度のモノエチルアミン水溶液にてpHを4.5に維持しつつ、4時間イオン交換処理を行なつた。この後、実施例1と同様にして、Co交換シリカ・アルミナを得た。

【0046】一方、硝酸ランタン6水和物90.84g、酢酸マンガン4水和物25.71g及び四塩化チタン水溶液（Tiとして14.82g/100ml濃度の水溶液）339.0mlを混合し、次いで、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物（ $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ ）を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は25.3 m^2/g であつた。

【0047】このようにして得たCo交換シリカ・アルミナ60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実

施例1と同様にして、試作サンプル(A-6)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.092gであつた。

実施例7

水129.6gに攪拌しながら細かく砕いたアルミニウムイソプロポキシド90.7gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この混合液に85%リン酸水溶液51.3gを滴下し、均一になるまで攪拌混合した後、更に50%シリカゾル16.0gを加え、均一になるまで十分に攪拌混合した。

【0048】次いで、水酸化テトラエチルアンモニウム81.6gを加え、十分に攪拌混合した。この混合物をオートクレーブに仕込み、200℃で24時間反応させた後、生成物を濾過分離し、更に水洗、乾燥した後、500℃で3時間、空气中で焼成して、SAPO-34を得た。このSAPO-34は、Si、Al及びPをそれぞれ9.5重量%、18.0重量%及び19.0重量%含有するものであつた。

【0049】酢酸亜鉛(Zn(Ac)₂)6.71gを蒸留水1リットルに溶解させた水溶液に上記SAPO-34を投入し、4時間イオン交換処理を行なつた。一方、白水化学工業社製のランタンエトキシドのエタノール溶液(La₂O₃として73g/l濃度の溶液)100.0ml、同社製のバリウムエトキシドのエタノール溶液(BaOとして79g/l濃度の溶液)21.74ml、同社製のニッケルエトキシドのエタノール溶液(NiOとして67g/l濃度の溶液)49.95ml及び同社製のコバルトエトキシドのエタノール溶液(CoOとして91g/l濃度の溶液)9.22mlを混合し、十分に攪拌しながら、これに1重量%のアンモニア水溶液を徐々に滴下し、加水分解させた。次いで、これを均一に混合しながら、蒸発乾固させ、600℃で3時間焼成して、ペロブスカイト化合物(La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.8}Ni_{0.2}O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は36.9m²/gであつた。

【0050】このようにして得たZn置換SAPO-34の60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-7)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.0103gであつた。

実施例8

塩化白金酸6水和物(H₂PtCl₆・6H₂O)0.33gを蒸留水100mlに溶解させ、この水溶液に住友化学社製のγ-アルミナ100gを加えて、スラリーを調製した。このスラリーを蒸発乾固させ、600℃で3時間焼成して、Pt担持γ-アルミナを得た。

【0051】一方、硝酸ランタン6水和物101.05g、硝酸ストロンチウム74.08g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び硝酸第二鉄6水和物(Fe(NO₃)₂・6H₂O)33.60gを混合し、実施例1と同

様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は21.6m²/gであつた。

【0052】このようにして得たPt担持γ-アルミナ60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-8)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.091gであつた。

実施例9

10 酢酸ランタン1.5水和物(La(Ac)₃・1.5H₂O)1.30gを蒸留水1リットルに溶解させ、攪拌下にこの水溶液に日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gを投入し、4時間イオン交換処理を行なつた。この後、実施例1と同様にして、La交換H型モルデナイトを得た。

【0053】一方、硝酸ランタン6水和物202.10g、硝酸亜鉛6水和物28.41g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び硝酸第二銅3水和物(Cu(NO₃)₂・3H₂O)28.19gを混合し、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.8}Zn_{0.2}Co_{0.8}Cu_{0.2}O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は17.3m²/gであつた。

【0054】このようにして得たLa交換H型モルデナイト60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-9)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.115gであつた。

実施例10

30 四塩化ゲルマニウム(GeCl₄)15.6gを蒸留水1リットルに溶解させて、水溶液を調製した。別に、水酸化ジルコニウムを600℃の温度で3時間焼成して、比表面積49.1m²/gのジルコニアを調製し、これを上記水溶液に投入し、攪拌しながら、ヤマト科学社製のスプレードライヤーGB-22型に供給し、これを乾燥した。その後、600℃にて3時間焼成して、Ge担持ジルコニアを得た。

【0055】一方、硝酸ランタン6水和物202.10g、硝酸銀19.82g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び硝酸ジルコニウム5水和物(Zr(NO₃)₅・5H₂O)69.87gを混合し、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.8}Ag_{0.2}Co_{0.8}Zr_{0.2}O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は17.3m²/gであつた。

【0056】このようにして得たGe担持ジルコニア60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-10)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.132gであつた。

実施例11

50 硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃)水溶液(CeO₃と

して20重量%濃度) 21mlを1リットルに希釈し、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23) 100gを投入し、モノエチルアミンを加えながら、pHを1.8に維持しつつ、4時間イオン交換処理を行なった。その後、実施例1と同様にして、Ce交換H型モルデナイトを得た。

【0057】一方、硝酸ランタン6水和物101.05g、硝酸ストロンチウム74.08g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び硝酸クロム(Cr(NO₃))₃ 27.79gを混合し、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.8}, Sr_{0.2}, Co_{0.8}, Cr_{0.2}, O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は20.3m²/gであつた。

【0058】このようにして得たCe交換H型モルデナイト60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-11)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.118gであつた。

実施例12

85%リン酸69.2gと水178gとの混合物に擬ペーマイト粉末(アルミナ67%、酢酸9.5%を含むもの) 45.8gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この液体混合物にトリプロピルアミン43.8gを加え、均一になるまで攪拌混合した。

【0059】この混合物をオートクレーブに仕込み、150℃で70時間攪拌反応させた後、得られた反応生成物を濾過分離し、水洗、乾燥した。その後、500℃で3時間空气中で焼成してALPO-5を得た。このALPO-5は、Al及びPをそれぞれ18.0重量%及び22.0重量%含有するものであつた。更に、硝酸第二鉄9水和物(Fe(NO₃))₂ · 9H₂O 9.12gを蒸留水1リットルに溶解させ、攪拌下にこれに100gのALPO-5を投入して、ここに、Fe交換ALPO-5を得た。

【0060】一方、硝酸ランタン6水和物101.05g、硝酸ストロンチウム74.08g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び五塩化ニオブ(NbCl₅)の塩酸水溶液(Nbとして50g/l濃度の溶液) 216.8mlを混合し、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.8}, Sr_{0.2}, Co_{0.8}, Nb_{0.2}, O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は18.9m²/gであつた。

【0061】このようにして得たFe交換ALPO-5の60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-12)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.109gであつた。

実施例13

五塩化ニオブ(NbCl₅)の塩酸水溶液(Nbとして50g/l濃度の溶液) 50mlを蒸留水1リットルに投

入し、攪拌しながら、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23) 100gを投入し、4時間イオン交換処理を行なった。その後、実施例1と同様にして、Nb交換H型モルデナイトを得た。

【0062】一方、硝酸ランタン6水和物88.07g、硝酸ストロンチウム10.76g及び酢酸コバルト4水和物(Co(Ac)₂ · 4H₂O) 50.66gを水500mlに溶解させた。この水溶液に十分な攪拌下に濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、水溶液のpHを10とし、沈殿反応を行なった。この沈殿反応の終了後、18時間攪拌を続けて熟成した。

【0063】この後、濾過、水洗、リバルブを濾液の導電率がリバルブ用水のそれとほぼ同じになるまで繰り返した後、濾過ケーキを120℃で18時間乾燥した。この乾燥物を粉碎し、この粉碎物にシユウ酸バナジル水溶液(Vとして100g/l濃度の水溶液) 25.90mlを加え、十分に混練した後、蒸発乾固させた。これを120℃で18時間乾燥させた後、850℃で3時間焼成して、ペロブスカイト化合物(La_{0.8}, Sr_{0.2}, Co_{0.8}, V_{0.2}, O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は12.8m²/gであつた。

【0064】このようにして得たNb交換H型モルデナイト60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-13)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.124gであつた。

実施例14

硝酸ジルコニル2水和物(ZrO(NO₃))₂ · 2H₂O水溶液(ZrO₂として100g/l濃度) 500mlと硫酸チタニル(TiOSO₄)水溶液(TiO₂として100g/l濃度) 500mlとを混合した水溶液に日本化学社製Naモルデナイト(NM-100P) 100gを投入し、攪拌して、4時間イオン交換処理を行なった。その後、実施例1と同様にして、Ti-Zr交換H型モルデナイトを得た。

【0065】一方、実施例13において、シユウ酸バナジル水溶液に代えて、モリブデン酸アンモニウムのアンモニア性水溶液(MoO₃として25g/l濃度の水溶液) 260.22mlを加えた以外は、実施例13と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.8}, Sr_{0.2}, Co_{0.8}, Mo_{0.2}, O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は10.4m²/gであつた。

【0066】このようにして得たTi-Zr交換H型モルデナイト60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-14)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.119gであつた。

実施例15

硝酸クロム9水和物(Cr(NO₃))₃ · 9H₂O 13.58gを蒸留水300mlに溶解させ、攪拌下に、これ

に住友化学製 γ -アルミナ(A-11)100gを投入して、スラリーを調製した。このスラリーをヤマト科学社製のスプレードライヤーGB-22型に供給し、これを乾燥した。その後、600℃にて3時間焼成して、Cr担持 γ -アルミナを得た。

【0067】一方、硝酸ランタン6水和物173.20g、硝酸ストロンチウム126.98g、硝酸コバルト6水和物276.48g及び塩化白金酸6水和物25.90gを水1リットルに溶解させて水溶液を調製した。この水溶液に濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下し、pH10として、加水分解を行なつた。この加水分解反応の終了後、攪拌を18時間続けた。以下、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.4}, Sr_{0.4}, Co_{0.2}, Pt_{0.2}, O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は27.6m²/gであつた。

【0068】このようにして得たCr担持 γ -アルミナ60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-15)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.096gであつた。

実施例16

実施例15において、塩化白金酸6水和物に代えて、硝酸ロジウム2水和物(Rh(NO₃)₃・2H₂O)16.25gを用いた以外は、実施例15と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.4}, Sr_{0.4}, Co_{0.2}, Rh_{0.2}, O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は29.6m²/gであつた。

【0069】このようにして得られたペロブスカイト化合物40gと実施例15で得たCr担持 γ -アルミナ60gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-16)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.095gであつた。

実施例17

四塩化スズ(SnCl₄)9.45gを蒸留水1リットルに溶解させ、攪拌下に、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gを投入し、4時間攪拌して、イオン交換を行なつた。以下、実施例1と同様にして、Sn交換H型モルデナイトを得た。

【0070】一方、実施例15において、塩化白金酸6水和物に代えて、塩化パラジウム(PdCl₂)8.67gを用いた以外は、実施例15と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.4}, Sr_{0.4}, Co_{0.2}, Pd_{0.2}, O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は28.5m²/gであつた。このようにして得たSn交換H型モルデナイト60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-17)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.113gであつた。

実施例18

硝酸イットリウム4水和物(Y(NO₃)₃・4H₂O)11.68gを蒸留水1リットルに溶解させ、攪拌下に、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gを投入し、4時間攪拌して、イオン交換を行なつた。以下、実施例1と同様にして、Y交換H型モルデナイトを得た。

【0071】一方、実施例15において、塩化白金酸6水和物に代えて、四塩化ルテニウム5水和物(RuCl₅・5H₂O)16.15gを用いた以外は、実施例15と同様にして、ペロブスカイト化合物(La_{0.4}, Sr_{0.4}, Co_{0.2}, Ru_{0.2}, O₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は25.3m²/gであつた。このようにして得たY担持H型モルデナイト60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-18)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.125gであつた。

実施例19

実施例1において、Ga交換H型モルデナイト100gとペロブスカイト化合物(La_{0.4}, Sr_{0.4}, Co_{0.2}, Mn_{0.2}, O₃)1gを用いた以外は、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-19)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.099gであつた。

実施例20

実施例1において、Ga交換H型モルデナイト100gとペロブスカイト化合物(La_{0.4}, Sr_{0.4}, Co_{0.2}, Mn_{0.2}, O₃)20gを用いた以外は、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-20)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.108gであつた。

実施例21

実施例1において、Ga交換H型モルデナイト100gとペロブスカイト化合物(La_{0.4}, Sr_{0.4}, Co_{0.2}, Mn_{0.2}, O₃)50gを用いた以外は、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-21)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.113gであつた。

実施例22

実施例1において、Ga交換H型モルデナイト30gとペロブスカイト化合物(La_{0.4}, Sr_{0.4}, Co_{0.2}, Mn_{0.2}, O₃)70gを用いた以外は、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-22)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.115gであつた。

実施例23

組成式Na_x[(AlO₂)_x・(SiO₂)_y]・ZH₂Oで表わされるナトリウム型モルデナイトの市販品(日本モービル社製ZSM-5、Y/X=35)100gを0.025モル/l濃度の硝酸イットリウム4水和物水溶液1リットル中に浸漬し、十分に攪拌して、イオン

17

交換を行なつた。その後、濾別、水洗して、ゼオライトのケーキを得た。次いで、このケーキを乾燥した後、650℃で4時間焼成して、Y交換ゼオライトを得た。

【0072】このようにして得たY交換ZSM-5をNi交換US-Yに代えて用いた以外は、実施例3と同様にして、試作サンプル(A-23)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.117gであつた。

実施例24

日産化学社製のシリカゾルO型(SiO₂として20重量%濃度)100.0gと塩化ジルコニウム(ZrCl₄)97.20gを攪拌しながら混合し、更に、これに硝酸ビスマス5水和物(Bi(NO₃)₃・5H₂O)水溶液(Bi(NO₃)₃として100g/l濃度)48.1mlを加え、水にて総量を500mlとした。この後、これに濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを10とした。中和反応終了後、18時間攪拌を続け、その後、濾過、水洗、リバルブを繰り返して、濾過ケーキを得、このケーキを120℃で18時間乾燥し、次いで、700℃で3時間焼成した。

【0073】このようにして得られたBi担持SiO₂-ZrO₂の比表面積は297m²/gであつた。一方、硝酸イットリウム硝酸4水和物173.49gと硝酸コバルト6水和物145.52gを水500mlに溶解させ、水溶液を得た。この水溶液に、十分に攪拌しながら、121g/l濃度の水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続けて、熟成を行なつた。その後、濾過、水洗、リバルブを、濾過水の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した。得られた濾過ケーキを120℃で18時間乾燥し、次いで、700℃で3時間焼成した。

【0074】得られた焼成物のX線回折の結果、ペロブスカイト(YCoO₃)結晶相が生成していることが確認された。また、この焼成物のBET法による比表面積は18.5m²/gであつた。このようにして得たBi担持SiO₂-ZrO₂60gとペロブスカイト化合物40gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-24)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.124gであつた。

実施例25

硝酸鉛(Pb(NO₃)₂)8.20gを蒸留水1リットルに溶解させ、攪拌下に、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gを投入し、4時間攪拌して、イオン交換を行なつた。以下、実施例1と同様にして、Pb交換H型モルデナイトを得た。

【0075】一方、硝酸ランタン6水和物89.5g、酢酸コバルト4水和物(Co(AC)₂・4H₂O)41.19g及び酢酸マンガン4水和物(Mn(AC)₂・4H₂O)10.13gを秤量し、次いで、実施例19と同様にして、ペロブスカイト化合物(LaCoO₃・Mn

18

CoO₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は24.8m²/gであつた。

【0076】このようにして得たPb交換H型モルデナイト60gとペロブスカイト化合物40gを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-25)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.120gであつた。

実施例26

硝酸ランタン6水和物35.80g、硝酸イットリウム4水和物28.69g、硝酸ストロンチウム8.75g、酢酸コバルト4水和物41.19g及び酢酸マンガン4水和物10.13gを秤量し、以下、実施例25と同様にして、ペロブスカイト化合物(LaO₃・YO₃・SrO₃・CoO₃・MnO₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は20.4m²/gであつた。

【0077】このペロブスカイト化合物40gと実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト60gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-26)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.116gであつた。

実施例27

硝酸ランタン6水和物17.90g、硝酸イットリウム4水和物28.69g、硝酸セリウム6水和物(Ce(NO₃)₃・6H₂O)35.90g及び硝酸クロム49.22gを混合し、次いで、800℃で3時間焼成した以外は、実施例26と同様にして、ペロブスカイト化合物(LaO₃・YO₃・CeO₃・CrO₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は21.6m²/gであつた。

【0078】このペロブスカイト化合物40gと実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト60gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-27)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.128gであつた。

実施例28

硝酸セリウム6水和物70.65g、硝酸バリウム10.63g、硝酸第二銅3水和物24.57g及び硝酸クロム24.22gを混合し、次いで、実施例26と同様にして、ペロブスカイト化合物(CeO₃・BaO₃・CuO₃・CrO₃)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は19.3m²/gであつた。

【0079】このペロブスカイト化合物40gと実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト60gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-28)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.123gであつた。

実施例29

硝酸ランタン6水和物72.67g、硝酸セリウム6水和物18.22g、酢酸マンガン4水和物25.71g及び四塩化チタン水溶液(Tiとして14.82g/100ml濃度の水溶液)339.0mlを混合し、次いで、実施例26

20

30

40

50

19

と同様にして、ペロブスカイト化合物 ($\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $23.1\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0080】このペロブスカイト化合物 40 g と実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト 60 g とを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル (A-29) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.119 g であった。

実施例30

硝酸ランタン6水和物 101.05 g 、硝酸イットリウム4水和物 80.97 g 、硝酸ストロンチウム 24.69 g 、硝酸ニッケル6水和物 135.72 g 及び硝酸第二鉄6水和物 33.60 g を混合し、次いで、実施例26と同様にして、ペロブスカイト化合物 ($\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $24.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0081】このペロブスカイト化合物 40 g と実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト 60 g とを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル (A-30) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.109 g であった。

実施例31

硝酸ランタン6水和物 151.58 g 、硝酸イットリウム4水和物 40.59 g 、硝酸銀 19.82 g 、硝酸第二銅3水和物 112.77 g 及び硝酸ジルコニウム5水和物 ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 69.87 g を混合し、次いで、実施例26と同様にしてペロブスカイト化合物 ($\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $17.8\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0082】このペロブスカイト化合物 40 g と実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト 60 g とを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル (A-31) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.115 g であった。

実施例32

硝酸セリウム6水和物 44.16 g 、硝酸イットリウム4水和物 35.29 g 、硝酸ストロンチウム 10.76 g 及び硝酸第二鉄9水和物 58.57 g を秤量し、水 500 ml に溶解させた。

【0083】これに十分な攪拌下に濃度 121 g/l の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、 pH を 10 とした。沈殿反応終了後、 18 時間攪拌して熟成し、その後、濾過、水洗、リバルブを、濾液の導電率がリバルブ用水のそれとほぼ同じになるまで繰り返して、濾過ケーキを得、このケーキを 120°C で 18 時間乾燥した。次いで、この乾燥物を粉碎し、この粉碎物にシウ酸バナジル水溶液 (Vとして 100 g/l 濃度の水溶液) 25.90 ml を加え、十分混練した後 蒸発乾固させ、 120°C で 18 時間乾燥させ、 850°C で 3 時間焼成して、ペロ

20

ブスカイト化合物 ($\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_3$) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $13.7\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0084】このペロブスカイト化合物 40 g と実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト 60 g とを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル (A-32) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.120 g であった。

実施例33

硝酸ランタン6水和物 173.20 g 、硝酸ストロンチウム 126.98 g 、硝酸第二銅3水和物 276.48 g 及び塩化白金酸6水和物 25.90 g を秤量し、水 1 リットルに溶解させて、水溶液を調製した。

【0085】この水溶液に攪拌下に濃度 121 g/l の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、 pH を 10 とした。加水分解反応終了後、 18 時間攪拌し、その後、実施例26と同様にして、ペロブスカイト化合物 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}\text{O}_3$) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $27.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。このペロブスカイト化合物 40 g と実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト 60 g とを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル (A-33) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.111 g であった。

実施例34

硝酸ランタン6水和物 72.67 g 、硝酸カリウム (KNO_3) 4.24 g 、酢酸マンガナ4水和物 50.39 g 及び硝酸ロジウム2水和物 ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.36 g を秤量し、水 250 ml に溶解させて、水溶液を調製した。

【0086】この水溶液をヤマト科学社製スプレードライヤー「バルビスGB-22」にて蒸発乾固させ、これを 700°C で 3 時間焼成して、ペロブスカイト化合物 ($\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $18.3\text{ m}^2/\text{g}$ であった。このペロブスカイト化合物 40 g と実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト 60 g とを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル (A-34) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.124 g であった。

実施例35

硝酸ランタン6水和物 72.67 g 、硝酸ビスマス5水和物 9.05 g 、硝酸リチウム (LiNO_3) 7.71 g 及び塩化白金酸6水和物 38.63 g を水 500 ml に溶解させた。

【0087】以下、実施例34と同様にして、ペロブスカイト化合物 ($\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Pt}_{0.2}\text{O}_3$) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $20.7\text{ m}^2/\text{g}$ であった。このペロブスカイト化合物 40 g と実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト

60 gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-35)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.120 gであつた。

実施例36

硝酸ランタン6水和物72.67 g、硝酸第二銅3水和物32.44 g及び五酸化タンタル(Ta_2O_5)7.42 gを秤量し、これに水250 mlを加えて、十分に攪拌して、スラリーを調製した。このスラリーを実施例34にて用いたスプレードライヤーにて蒸発乾固させ、これを800°Cで3時間焼成して、ペロブスカイト化合物($\text{LaCu}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_3$)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は9.2 m^2/g であつた。

【0088】このペロブスカイト化合物40 gと実施例1にて用いたGa交換H型モルデナイト60 gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-35)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.118 gであつた。

実施例37

硝酸ネオジム6水和物($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)37.19 gを蒸留水1リットルに溶させて水溶液を調製し、攪拌しながら、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100 gを投入し、4時間イオン交換処理を行なつた。以下、実施例1と同様にして、Nd交換H型モルデナイトを得た。

【0089】一方、塩化プラセオジム7水和物($\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)224.02 g、硝酸鉛132.48 g及び酢酸マンガン4水和物245.09 gを水500 mlに溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度121 g/lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続けて、熟成を行なつた。その後、濾過、水洗、リバルブを濾液の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した。得られた濾過ケーキを120°Cで18時間乾燥し、次いで、700°Cで3時間焼成した。

【0090】得られた焼成物のX線回折の結果、ペロブスカイト結晶相が生成していることが確認された。また、この焼成物のBET法による比表面積は25.9 m^2/g であつた($\text{Pr}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$)。このようにして得たペロブスカイト化合物40 gと上記Nd交換H型モルデナイト60 gとの混合物に水を100 g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-37)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.128 gであつた。

実施例38

硝酸ネオジム6水和物263.01 g、硝酸鉛132.48 g及び酢酸マンガン4水和物245.09 gを用いて、実施例37と同様にして、ペロブスカイト化合物($\text{Nd}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$)を得た。このペロブスカイト化

合物の比表面積は30.7 m^2/g であつた。

【0091】このようにして得たペロブスカイト化合物40 gと実施例1と同じGa交換モルデナイト60 gとの混合物に水を100 g加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-38)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.123 gであつた。

実施例39

硝酸ガドリニウム6水和物($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)270.82 g、硝酸鉛132.48 g及び酢酸マンガン4水和物245.09 gを混合し、次いで、700°Cで3時間焼成した以外は、実施例37と同様にして、ペロブスカイト化合物($\text{Gd}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は24.2 m^2/g であつた。

【0092】このようにして得たペロブスカイト化合物40 gと実施例1と同じGa交換モルデナイト60 gとの混合物に水を100 g加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-39)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.120 gであつた。

実施例40

硝酸サマリウム6水和物($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)230.97 g、硝酸コバルト6水和物291.03 gとを混合し、次いで、800°Cで3時間焼成した以外は、実施例37と同様にして、ペロブスカイト化合物(SmCoO_3)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は16.4 m^2/g であつた。

【0093】このようにして得たペロブスカイト化合物40 gと実施例1と同じGa交換モルデナイト60 gとの混合物に水を100 g加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-40)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.118 gであつた。

実施例41

硝酸ユウロビウム6水和物($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)354.68 g、硝酸バリウム52.27 g及び硝酸コバルト6水和物291.03 gを用い、実施例45と同様にして、ペロブスカイト化合物($\text{Eu}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は18.5 m^2/g であつた。

【0094】このようにして得たペロブスカイト化合物30 gと実施例1と同じGa交換モルデナイト100 gとの混合物に水を100 g加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-41)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.125 gであつた。

実施例42

硝酸カルシウム8水和物($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)8.75 gを蒸留水200 mlに溶解させた水溶液を攪拌し

ながら、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gを投入した。このとき、(1+3)アンモニア水(アンモニア水1部を水3部にて希釈したもの)を加えてpHを維持し、4時間イオン交換処理を行なった。以下、実施例1と同様にして、Ca置換H型モルデナイトを得た。

【0095】このようにして得たCa置換H型モルデナイト60gと実施例3において調製したペロブスカイト化合物($\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$)40gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-42)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.119gであつた。

実施例43

硝酸マグネシウム2水和物($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)6.83gを蒸留水200mlに溶解させた水溶液を攪拌しながら、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gを投入した。このとき、(1+3)アンモニア水を加えてpHを維持し、4時間イオン交換処理を行なった。以下、実施例1と同様にして、Mg置換H型モルデナイトを得た。

【0096】このようにして得たMg置換H型モルデナイト60gと実施例3において調製したペロブスカイト化合物($\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$)40gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-43)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.108gであつた。

実施例44

硝酸ストロンチウム4水和物($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)10.51gを蒸留水200mlに溶解させた水溶液を攪拌しながら、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gを投入した。このとき、(1+3)アンモニア水を加えてpHを維持し、4時間イオン交換処理を行なった。以下、実施例1と同様にして、Sr置換H型モルデナイトを得た。

【0097】このようにして得たSr置換H型モルデナイト60gと実施例3において調製したペロブスカイト化合物($\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$)40gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-44)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.134gであつた。

実施例45

硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)9.68gを蒸留水20

0mlに溶解させた水溶液を攪拌しながら、これに日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gを投入した。このとき、(1+3)アンモニア水を加えてpHを維持し、4時間イオン交換処理を行なった。以下、実施例1と同様にして、Ba置換H型モルデナイトを得た。

【0098】このようにして得たSr置換H型モルデナイト60gと実施例3において調製したペロブスカイト化合物($\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$)40gとを用いて、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-45)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.137gであつた。

比較例1

実施例1において、活性酸化チタンを用いることなく、ペロブスカイト化合物($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$)のみを用いてウオツシユコート用スラリーを調製した以外は、実施例1と同様にして比較サンプル(B-1)を得た。このときのスラリーの担持量は、ハニカム1cc当たり0.132gであつた。

比較例2

日本モービル社製のナトリウム型モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、モル比=34)を実施例2と同様に処理して、比較サンプル(B-2)を得た(H型HSM-5)。このときのスラリーの担持量は、ハニカム1cc当たり0.128gであつた。

(2) 評価試験

上記試作サンプル(A-1)~(A-45)並びに比較サンプル(B-1)及び(B-2)について、下記の試験条件により窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を行ない、窒素酸化物の窒素への転化率をガスクロマトグラフ法により窒素を定量して算出した。

(試験条件)

(1) ガス組成 NO 1容量%
O₂ 10容量%
還元剤 1容量%
He 残部

(2) 空間速度 30000又は60000(1/Hr)

(3) 反応温度 300°C、400°C、500°C又は600°C

40 結果を表1~表4に示す。

【0099】

【表1】

触媒	還元剤	SV ($\times 10^4$) (Hr $^{-1}$)	窒素転換率 (%)			
			300°C	400°C	500°C	600°C
A-1	プロパン	3	84.5	97.8	89.9	64.1
	プロピレン	3	95.8	93.1	87.2	41.3
	プロピレン	6	94.7	93.3	88.6	47.6
	1,3-ブタジエン	3	93.9	90.2	71.6	29.3
	エタノール	3	93.5	84.2	44.9	20.5
A-2	プロパン	3	89.1	92.4	81.1	64.3
A-3	プロパン	3	83.3	98.9	91.0	72.8
A-4	プロパン	3	67.5	78.5	73.6	58.1
	イソブタン	3	79.5	83.8	66.2	45.1
	プロピレン	3	72.6	70.0	59.9	29.1
	プロピレン	6	72.1	68.5	57.5	28.4
	trans-2-ブテン	3	75.0	67.5	46.2	24.2
A-5	プロパン	3	80.7	84.5	67.1	48.6
A-6	プロパン	3	87.1	89.0	61.4	48.0
A-7	プロパン	3	86.6	91.6	82.0	60.3
	2-ブタノール	3	92.1	70.1	43.6	12.2
A-8	プロパン	3	91.7	88.5	63.4	33.8

【0100】

【表2】

触媒	還元剤	SV ($\times 10^4$) (Hr $^{-1}$)	窒素転換率 (%)			
			300°C	400°C	500°C	600°C
A-9	プロパン	3	92.8	93.5	89.8	66.9
A-10	プロパン	3	83.8	85.3	65.6	54.0
A-11	シクロブタン	3	90.9	87.9	76.1	52.8
	エチレングリコール	3	89.6	75.1	40.6	21.3
A-12	プロパン	3	86.7	87.5	79.5	58.4
A-13	プロパン	3	88.1	92.8	88.9	60.5
A-14	プロパン	3	87.4	96.3	88.4	62.3
	プロピレン	3	95.3	94.8	83.4	51.6
	1-プロパノール	3	97.8	83.0	61.8	48.6
B-1	プロパン	3	0.0	0.0	0.0	0.0
B-2	プロパン	3	7	11	18	15
A-15	プロパン	3	61.7	77.4	75.5	54.9
A-16	プロパン	3	82.6	89.1	50.8	36.0
A-17	プロパン	3	92.0	88.5	79.9	57.6
A-18	プロパン	3	94.9	86.3	57.5	39.1
A-19	プロピレン	3	88.4	89.3	77.5	49.0
A-20	プロピレン	3	91.1	93.4	72.0	44.8

【0101】

【表3】

触媒	還元剤	SV ($\times 10^4$) (Hr^{-1})	窒素転換率 (%)			
			300°C	400°C	500°C	600°C
A-21	プロピレン	3	93.4	93.8	84.2	45.9
A-22	プロピレン	3	90.9	85.4	53.9	31.3
A-23	プロピレン	3	93.5	92.4	81.6	45.6
A-24	プロピレン	3	75.8	73.1	44.2	28.6
A-25	プロピレン	3	84.0	82.4	66.1	40.5
A-26	プロパン	3	87.5	93.2	81.8	57.6
	プロピレン	3	92.6	95.5	79.1	43.3
	1,3-ブタジエン	3	91.3	87.6	62.1	33.2
	エタノール	3	94.7	92.3	40.4	26.1
A-27	プロパン	3	87.4	94.7	82.3	60.0
A-28	プロパン	3	71.4	80.4	76.3	51.1
A-29	プロパン	3	69.3	81.5	80.6	54.8
	イソブタン	3	71.7	82.0	73.8	50.4
	プロピレン	3	88.2	89.3	83.6	62.8
	trans-2-ブテン	3	84.9	81.4	68.1	43.5
A-30	プロパン	3	69.4	77.2	64.6	48.3
A-31	プロパン	3	76.3	84.9	81.2	69.1
A-32	プロパン	3	66.5	80.4	82.0	65.5
	2-ブタノール	3	83.4	70.0	42.5	27.9

【0102】

【表4】

触媒	還元剤	SV ($\times 10^4$) (Hr $^{-1}$)	窒素転換率 (%)			
			300°C	400°C	500°C	600°C
A-33	プロパン	3	77.4	92.0	84.4	54.7
A-34	プロパン	3	75.3	84.4	81.5	60.8
A-35	プロパン	3	82.2	91.7	83.4	55.3
A-36	シクロブタン	3	84.2	83.2	66.9	44.0
	エチレングリコール	3	86.0	75.5	47.5	19.2
A-37	プロピレン	3	90.6	84.9	51.4	28.4
A-38	プロピレン	3	96.9	92.7	84.4	36.0
	プロピレン	6	95.8	91.1	84.7	36.9
A-39	プロピレン	3	93.6	89.4	62.2	30.0
A-40	プロピレン	3	88.1	81.4	43.8	21.9
A-41	プロピレン	3	89.6	83.0	46.7	25.4
A-42	プロピレン	3	95.2	92.3	82.9	35.6
A-43	プロピレン	3	98.1	94.6	86.1	33.8
A-44	プロピレン	3	89.5	83.6	63.4	26.5
A-45	プロピレン	3	74.5	65.0	49.3	19.7

【0103】表1～表4に示す結果から明らかなように、本発明による触媒〔試作サンプル(A-1)～(A-45)〕は、いずれも窒素酸化物の窒素への転換率が高いのに対して、比較触媒〔比較サンプル(B-1)及び(B-2)〕は、総じて、その窒素への転換率が低い。

*【0104】
【発明の効果】以上に詳細に説明したように、本発明による炭化水素や含酸素化合物を還元剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒は、酸素の共存下において、排ガス中の窒素酸化物を効率よく接触還元することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ³	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 23/76		A 8017-4G		
23/78		A 8017-4G		
23/80		A 8017-4G		
23/85		A 8017-4G		
23/89		A 8017-4G		
29/00		A 7038-4G		
29/04		A 7038-4G		
29/18		A 7038-4G		
29/28		A 7038-4G		

(74)上記1名の指定代理人 工業技術院化学技術研究所
長 (外1名)

(72)発明者 仲辻 忠夫

大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業
株式会社中央研究所内
(72)発明者 清水 宏益
大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業
株式会社中央研究所内
(72)発明者 安川 律
大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業
株式会社中央研究所内
(72)発明者 菅沼 藤夫
埼玉県北葛飾郡庄和町新宿新田 228-16

(72)発明者 田畑 光紀
埼玉県幸手市権現堂 1134-2
(72)発明者 土田 裕志
神奈川県川崎市川崎区京町 2-24-6
(72)発明者 金田一 嘉昭
茨城県つくば市東 1-1 工業技術院化学
技術研究所内
(72)発明者 佐々木 基
茨城県つくば市東 1-1 工業技術院化学
技術研究所内